

理論的に予測されたスメクチック相に働く枯渇作用の実験的証明

Experimental Verification of Depletion Effect on Smectic Liquid Crystalline Phases

バイオ・マテリアル学科 大越研人 (Kento OKOSHI)

It has been theoretically and computationally predicted that binary systems of the hard-rod-like and sphere-like particles shows nano-segregation of spheres into the interstitial regions between smectic layers of rods. This self-assembly is entropically driven by steric repulsion between rod-like and sphere-like particles, which is referred to as depletion effect. In this study, we present the experimental verification of the theoretical prediction with the binary mixtures of the helical rod-like polymers and sphere like molecules by synchrotron radiation small-angle X-ray scattering measurements (SR-SAXS).

剛体棒と剛体球を混合すると、剛体球が剛体棒の形成する層状のスメクチック相の層間に分離してスメクチック相を安定化することが理論的に予測されている。¹⁾その挙動は、剛体棒と剛体球の大きさの違いによって詰め込みのエントロピーの利得が異なるために、枯渇作用 (Depletion effect) の強さが異なることで説明されている。しかし、このような理論的予測との対応を図る実験的研究は報告例がない。

本研究では、剛直な棒状らせん高分子であるポリシラン (polysilane; Fig. 1 top) の非常に分子量分布の狭いサンプルを合成し、これに近似的に球状とみなせるテトラアルキルシランのアルキル側鎖長が 3~16 のシリーズを合成してそれぞれ 30wt% 添加し、発現するスメクチック相の層間隔をシンクロトロン放射光小角 X 線散乱を用いて調べた。

その結果、テトラアルキルシランの側鎖長が増大するに従ってスメクチック相の層間隔が増大し、側鎖炭素数 10 ではほぼ定量的にテトラアルキルシランが層間に分離し、さらに側鎖長が増大すると、今度は層間隔が減少し、側鎖炭素数 16 ではほぼポリシラン単独での層間隔と同じになることが分かった。同時に測定した広角 X 線により層内での分子間距離には添加による変化は見られないことから、テトラアルキルシランは層間に選択的に分離していることが分かった。この結果はスメクチック相において働く枯渇作用の理論的に予測された挙動をほぼ定量的に再現している。

参考文献：

1. T. Koda, M. Numajiri, and S. Ikeda "Smectic-A Phase of a Bidisperse System of Parallel Hard Rods and Hard Spheres" *J. Phys. Soc. Jpn* **65**, 58-59 (1996).
2. 田中汰久治・篠原成輝・加藤樹・大越研人 “棒状高分子のスメクチック相における枯渇作用による構造形成” 第 63 回高分子学会年次大会予稿集 3Pc049 (2014).

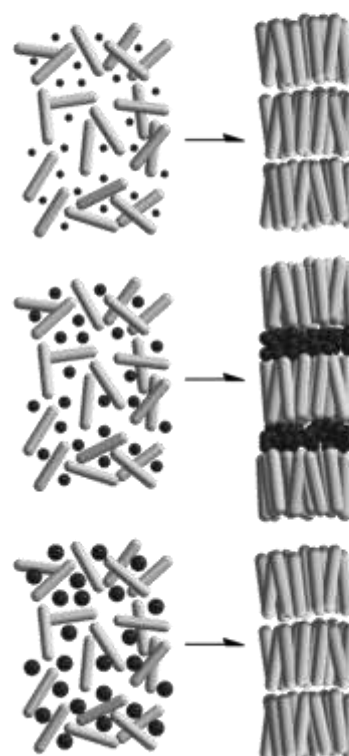
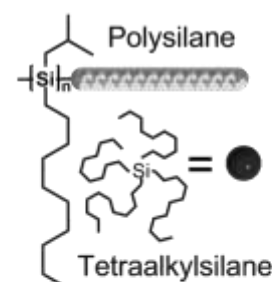


Fig 1. Schematic illustration of depletion effect on micro-segregation in the binary mixture of a hard-rod polymer, polysilane, and spherical molecules, tetraalkylsilane with different diameters.